

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ПРОМИСЛОВОГО ОБЛАДНАННЯ

УДК 666.1.056:666.1.055.3

Доронина В.А., Сытник Р.Д., Доронин Е.В.*

ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИЙ ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ СТЕКЛА, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

Национальный технический университет «ХПИ»

**Харьковская национальная академия городского хозяйства*

Постановка проблемы. Развитие конкурентноспособных технологий получения материалов с высокими эксплуатационными свойствами на основании создания стеклопокрытий является важной хозяйственной проблемой. Выбор способа формирования покрытий осуществляется как с технологической, так и экономической точек зрения. К числу наиболее ресурсо- и энергосберегающих технологий относится золь-гель технология, которая исключает использование трудоемкого, энергоемкого оборудования, упрощает процессы синтеза и снижает время формирования пленок (Пл), создает условия, при которых осуществляется взаимодействие компонентов на уровне молекулярной дисперсности, что позволяет получать однородные покрытия (ПК) при более низкой температуре. Создание покрытий с улучшенными эксплуатационными свойствами методом золь-гель процессов возможно из растворов, в состав которых входят пленкообразующие соединения с активными легкогидролизующимися группами, способными вступать в химическое взаимодействие с поверхностными гидроксильными группами стекла с образованием силоксанового слоя, который обеспечивает закрепление покрытия на поверхности стеклоподложек. В качестве пленкообразующих веществ чаще всего используют кремнийорганические соединения, представителем которых является тетраэтоксисилан (ТЭОС). Введение в коллоидную систему (золь кремниевой кислоты) солей различных металлов, преимущественно нитратов, ацетатов, оксалатов, хлоридов, разлагающихся при нагревании на летучие составляющие и оксиды с образованием высокодисперсного стекловидного остатка, способствует образованию химически и термически стабильных покрытий с хорошей адгезионной прочностью. Взаимодействия покрытия с поверхностью стекла определяется не только химическим составом пленкообразующих растворов (ПОР), но и подготовкой (активацией) поверхности стекла перед нанесением покрытия, технологическими параметрами нанесения и закрепления последнего на стеклянной подложке [1].

Анализ последних достижений и публикаций. Использование литиевых соединений в синтезе стеклокристаллических материалов малоизученно и, в то же время, представляет особый интерес. Известно [2], что ионы лития единственные по стабилизирующему действию среди других катионов щелочных металлов. При использовании лития, в отличие от натрия, калия, к золю можно добавлять спирты, смешиваемые с водой, не опасаясь превращения золя в гель. Кроме того, образующиеся золи оказываются морозостойкими, в смеси с органическими жидкостями при высушивании образуют водостойкие пленки.

В результате низкотемпературного литиевого обмена, в зависимости от условий обработки, можно получить не только прозрачные, но и диффузионноотражающие, опалесцирующие и матированные стекла [3,4]. Этот декоративный или технический

эффект может быть использован при изготовлении различных архитектурных композиций, светорассеивающих бытовых изделий и т.д.

Постановка задачи и ее решение. Целью данной работы является исследование условий синтеза литийсодержащих покрытий на поверхности стекла с необходимыми эксплуатационными свойствами.

Для приготовления ПОР исследуемых покрытий были использованы: золь кремниевой кислоты, полученный в процессе гидролиза тетраэтоксисилана, соли К и Li (хлориды и нитраты) – модификаторы свойств поверхностного слоя стекла. В золь кремниевой кислоты при интенсивном перемешивании малыми порциями вводят нитраты лития. При введении же в этот раствор солей калия образуется осадок, что объясняется слабой растворимостью их в органических средах.

При смешивании растворов солей лития и калия в соотношении 10 : 1 отмечается растворение осадка и образование однородного прозрачного раствора.

Подготовка поверхности стекла перед нанесением покрытия осуществлялась путем очистки от загрязнений водным раствором гидроксида калия, промывкой дистиллированной водой с последующим обезжириванием поверхности спиртом или ацетоном. Очищенные и нагретые до 150–180 °С, образцы листового термически полированного стекла размером 40 × 40 × 3 мм погружали в ПОР с выдержкой в растворе 10 с, затем извлекали со скоростью 1 мм/с, просушивали при комнатной температуре на воздухе, в термостате при 150±10 °С в течение 30 мин. Высушенные образцы подвергали отжигу в интервале температур 300–600 °С с выдержкой при максимальной температуре 30 мин.

Толщину нанесенного слоя определяли гравиметрическим методом. Установлено, что толщина нанесенного слоя изменяется в зависимости от сроков созревания ПОР и содержания литиевой соли в растворе.

Рентгенофазовый анализ полученного покрытия и порошков ПОР осуществлялся при помощи дифрактометра ДРОН–4М. Дериватографические исследования порошков ПОР проводили на дериватографе системы Paulik, Paulik and Erdely. Макроструктура поверхности стекла изучалась с использованием поляризационного микроскопа «Биолам». Светопропускание и поглощение синтезированного ПК определяли на спектрофотометре СФ–26.

Рентгенофазовый и макроструктурный анализы показали наличие областей кварцеподобных твердых растворов в прозрачных покрытиях и формирование силикатов лития, обуславливающих получение покрытий с различной степенью прозрачности.

На качество силикатного покрытия влияет близость значений ТКЛР покрытия и подложки. Соответствие ТКЛР покрытия с подложкой положительно влияет на релаксацию напряжений в композиции, что определяется прочностью связей между элементами структуры, силами их взаимодействия и плотностью упаковки. Поэтому в процессе разработки ПОР выбор оптимального содержания солей и соотношение между ними осуществлялся после предварительных математических расчетов термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) методом Аппена. При этом учитывалось соответствие ТКЛР исходного стекла и синтезированных ПК, значение ТКЛР которых не должны отличаться друг от друга не более чем на ± 5–10 %.

На основании метода симплекс-решетчатого планирования (метод М. Шеффе) была построена диаграмма зависимости ТКЛР от состава ПОР и установлена оптимальная область составов ПОР (рис. 1).

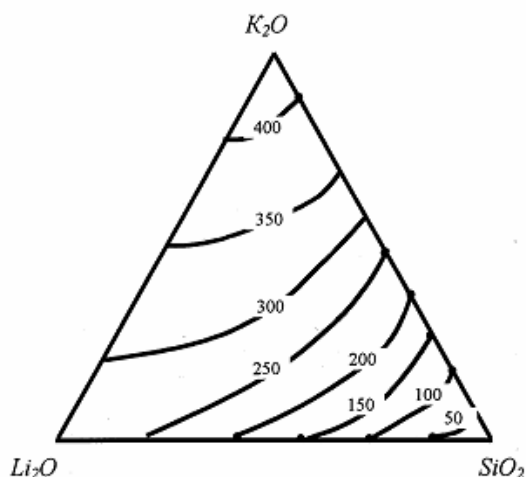


Рисунок 1 – Залежність коефіцієнта термічного розширення покриттів від складу ПОР

Вероятність протекання реакцій при утворенні ПК була розрахована методами хімічної термодинаміки, в результаті яких встановлено, що ймовірно всі будуть утворюватися силікати та дисилікати літія, причому ймовірною температурою початку протікання процесів новоутворення будуть відбуватися в інтервалі 500–900 К, що і було підтверджено методами рентгенофазового та петрографічного аналізу.

При визначенні оптичних властивостей отриманих покриттів була встановлена залежність коефіцієнта світотрансмісії від концентрації та природи введених солей в ПОР та умов формування Пл (рис. 2).

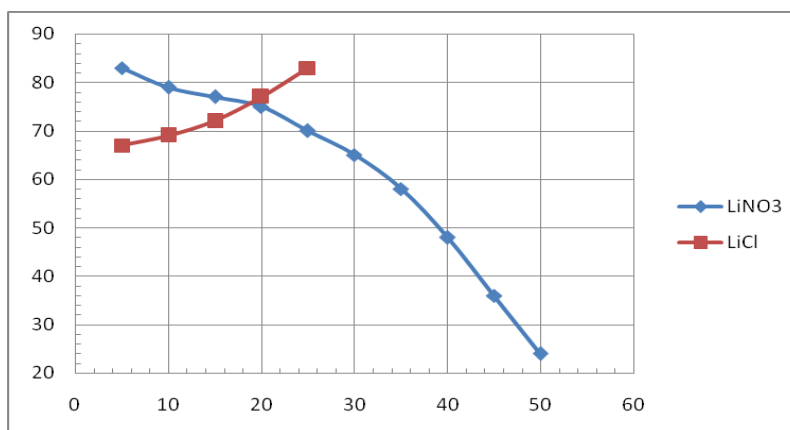


Рисунок 2 – Залежність світотрансмісії модифікованих склов від концентрації іонів літія

Встановлено вплив на світотрансмісію склов аніонних складових модифікованих солей, що входять до складу плівок.

При введенні в систему LiCl отримана обернена залежність світотрансмісії від температури відпалу. Це пов'язано з наявністю не повністю розкладених хлоридів, присутніх в Пл, не впливаючих на світотрансмісію при низьких температу-

рах.

Кривая зависимости светопропускания пленок нитрата лития носит иной характер, что обусловлено присутствием в пленке, при низких температурах, неразложившихся нитратов, снижающих светопропускание Пл. При 500–600 °С завершается полное разложение нитратов и пленки приобретают постоянный состав, отвечающий чистой Li_2O .

Установлена зависимость светопропускания стекол, обработанных хлорид- и нитратсодержащими ПОР от температуры термообработки в видимой области спектра (рис. 3).

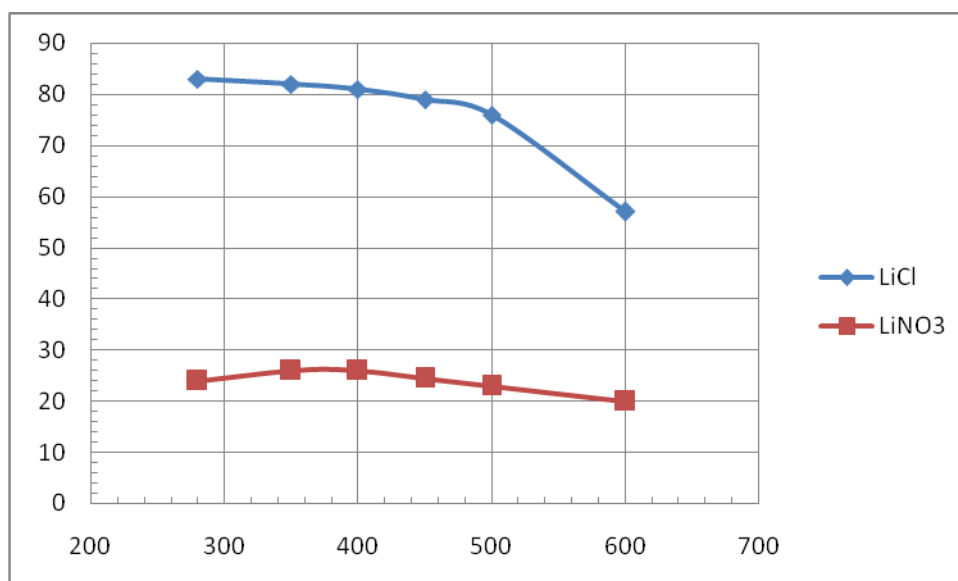


Рисунок 3 – Зависимость светопропускания модифицированных стекол от температуры термообработки

Важную роль в модифицировании свойств синтезированной поверхности стекла играют нитраты лития и калия, оптимальные количественные пропорции которых обеспечивают изменение ТКЛР Пл, близость ТКЛР Пл с ТКЛР стеклянной подложки обеспечивает снижение трещинообразования в покрытии. В результате диффузионно-ионообменных процессов Li^+ (раствор) \leftrightarrow Na^+ (стекло) изменяется структура синтезированного поверхностного слоя, уплотненная новообразованиями силикатов лития. Наличие в поверхностном слое участков с разными показателями преломления (1,42–1,56) и кристаллизация создает эффект глушения стекол, образование непрозрачного поверхностного слоя. Таким образом, происходит образование структуры поверхностного слоя стекла, которое связано с диффузионно-ионообменными процессами и поверхностной кристаллизацией, что позволяет получать стекла с низким светопропусканием и уменьшением трещинообразований в поверхностном слое стекла.

Выводы. На основании проведенных исследований были синтезированы литий-содержащие покрытия со слабоматирующим эффектом (светопропускание ПК с LiCl составляет 60–70 %, ПК с LiNO_3 – 30–60 %. Проведенным комплексом физико-химических исследований было установлено, что основными продуктами полупрозрач-

ного слоя являются силикаты и дисиликаты лития. Причем, интенсивность светопропускания ПК зависит от содержания солей лития в пленкообразующем растворе.

Литература

1. Доронина В.А., Сытник Р.Д., Урванцева О.А. Взаимодействие поверхности стекла с литийсодержащими пленкообразующими растворами. Харьков : НТУ «ХПИ», 2004. – Вып. 33. – С. 57–62.
2. Айлер Р. Химия кремнезема. – М. : Мир, 1982. в 2-х частях.
3. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. – Л. Химия, 1971.
4. Хашковский С.В., Шилова О.А., Кузнецова Л.А. Проблемы золь-гель синтеза композиционных материалов // Вопросы химии и химической технологии, 2001. – № 1. – С. 68–74.

УДК 666.1.056:666.1.055.3

Дороніна В.А., Ситнік Р.Д., Доронін Є.В.

ЛІТІЙВМІЩУВАЮЧИЙ ПОВЕРХНЕВИЙ ШАР СКЛА, ОТРИМАНИЙ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГІЇ

Розглянуті питання отримання літійвміщуючих покриттів на поверхні скла методом золь-гель технології. Вивчені структура та властивості модифікованих стекол. Встановлений вплив поверхневої кристалізації на оптичні властивості стекол.

Doronina V., Sytnik R., Doronin E.

LITHIUMCONTENT THE BLANKET OF GLASS RECEIVED BY THE METHOD ZOL-GEL OF TECHNOLOGY

Reception questions lithiumcontents coverings on a surface of glass by a method technology zol-gel are considered. Are studied structure and properties of the modified glasses. Influence of superficial crystallisation on optical properties of glasses is established.